

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-116777

(43)Date of publication of application : 12.09.1981

(51)Int.Cl.

C09K 11/465
C09K 11/475
// H01J 31/50

(21)Application number : 55-020193

(71)Applicant : KASEI OPTONIX CO LTD

(22)Date of filing : 20.02.1980

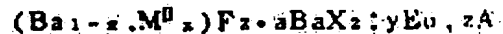
(72)Inventor : KODERA NOBORU
NISHIMURA YOSHITSUGU
MIURA NORIO

(54) PHOSPHOR AND RADIATION IMAGE TRANSFORMATION PANEL USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance exhaustive light emission of a europium-activated divalent metal fluorohalide phosphor, by incorporating zirconium or scandium in the phosphor as a coactivating agent of europium.

CONSTITUTION: The divalent metal fluorohalide phosphor is shown by the formula (wherein MII is one or more of beryllium, magnesium, calcium, strontium, zinc or cadmium; X is one or more of chlorine, bromine, iodine; A is one or more of zirconium, scandium; $0.5 \leq a \leq 1.25$, $0 \leq x \leq 1$, $1/106 \leq y \leq 2/10$, $0 < z \leq 1/102$). From a view point of brightness of exhaustive light emission, a range of y and z values of the composition formula of the aforementioned phosphor is pref. $1/105 \leq y \leq 1/102$ and $5 \times 1/106 \leq z \leq 5 \times 1/103$, respectively.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

Best Available Copy

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-116777

⑪ Int. Cl.³
C 09 K 11/465
11/475
// H 01 J 31/50

識別記号

庁内整理番号
7003-4H
7003-4H
7328-5C

⑬ 公開 昭和56年(1981)9月12日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ 螢光体および該螢光体を用いた放射線像変換
パネル

小田原市鴨宮785-1

⑯ 発明者 三浦典夫

伊勢原市沼目1756-5

⑰ 特 願 昭55-20193

⑱ 出 願 昭55(1980)2月20日

⑲ 発明者 小寺昇

小田原市中町1-1-1-905

⑳ 出 願 人 化成オプトニクス株式会社

東京都港区浜松町2丁目7番18
号

㉑ 発明者 西村芳貢

㉒ 代理人 弁理士 柳田征史 外1名

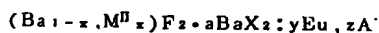
明 細 書

1. 発明の名称

螢光体および該螢光体を用いた放射線像
変換パネル

2. 特許請求の範囲

(1) 組成式が



(但し M^II はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも1種、 X は塩素、臭素および碲素のうちの少なくとも1種、 A はジルコニウムおよびスカンジウムのうちの少なくとも1種であり、 a 、 x 、 y および z はそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ および $0 < z \leq 10^{-2}$ なる条件を満たす数である)

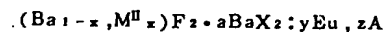
で表わされる2価金属フロロハロゲン化物螢光体。

(2) 上記 y が $10^{-5} \leq y \leq 10^{-2}$ なる条件を満

たす数であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の2価金属フロロハロゲン化物螢光体。

(3) 上記 z が $5 \times 10^{-6} \leq z \leq 5 \times 10^{-3}$ なる条件を満たす数であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の2価金属フロロハロゲン化物螢光体。

(4) 輝尽性螢光体からなる螢光体層を有する放射線像変換パネルにおいて、上記輝尽性螢光体が組成式



(但し M^II はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも1種、 X は塩素、臭素および碲素のうちの少なくとも1種、 A はジルコニウムおよびスカンジウムのうちの少なくとも1種であり、 a 、 x 、 y および z はそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ および $0 < z \leq 10^{-2}$ なる条件

を満たす数である)

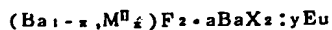
で表わされる2価金属フロロハロゲン化物蛍光体からなることを特徴とする放射線像変換パネル。

(5) 上記 y が $10^{-3} \leq y \leq 10^{-2}$ なる条件を満たす数であることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の放射線像変換パネル。

(6) 上記 z が $5 \times 10^{-6} \leq z \leq 5 \times 10^{-3}$ なる条件を満たす数であることを特徴とする特許請求の範囲第4項または第5項記載の放射線像変換パネル。

有する放射線像変換パネル(いわゆる蓄積型放射線像変換パネル)を利用するもので、該パネルの蛍光体層に被写体を透過した放射線を吸収せしめ、しかる後蛍光体層を可視光線あるいは赤外線で励起して輝尽性蛍光体が蓄積した放射線エネルギーを蛍光として放出させ、これを検出することによつて被写体の放射線像を得るものである。この放射線像変換方法を実用するにあつては、放射線がX線等の電離放射線であり被写体人が人である場合が多く、従つて被写体の被曝量をできるだけ軽減させることが必要とされる。このような点から放射線像変換パネルに用いられる輝尽性蛍光体としては輝尽の発光輝度がより高いものが要望される。

組成式が



(但し M^{II} はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも1種、X

3. 発明の詳細な説明

本発明は2価金属フロロハロゲン化物蛍光体および該蛍光体からなる蛍光体層を有する放射線像変換パネルに関する。

従来、放射線像を画像として得るのには銀塩感光材料からなる乳剤層を有する写真フィルムを使用する、いわゆる写真法が利用されているが、近年銀資源の枯渇等の問題から銀塩を使用しないで放射線像を画像化する方法が望まれるようになった。

ところで、ある種の蛍光体はその蛍光体に電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線を吸収せしめた後可視光線あるいは赤外線である電磁波で励起すると発光を示す。この現象は「輝尽」と呼ばれ、輝尽を示す蛍光体は「輝尽性蛍光体」と呼ばれるが、銀塩を使用しない放射線像変換方法の1つとして、この輝尽性蛍光体を使用する放射線像変換方法が知られている(米国特許第3,859,527号)。この方法は輝尽性蛍光体からなる蛍光体層を

は塩素、臭素および沃素のうちの少なくとも1種であり、 a 、 x および y はそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 1$ および $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ なる条件を満たす数である)

で表わされるユーロビウム付活2価金属フロロハロゲン化物蛍光体は実用的な輝尽性蛍光体であり、放射線を照射し吸収せしめた後450乃至800nmの光で励起すると高輝度の輝尽発光を示す。このユーロビウム付活2価金属フロロハロゲン化物蛍光体は一部公知である。例えば特開昭55-12143号および特開昭55-12145号には、その組成式が



(但し M^{II} はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも1種、Xは塩素、臭素、および沃素のうちの少なくとも1種であり、 x および y はそれぞれ $0 \leq x \leq 0.6$ および $0 \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ なる条件を満たす)

たす数である)

で表わされる2価金属フロロハロゲン化物輝尽性蛍光体が記載されている。上述のように、輝尽性蛍光体を放射線像変換パネルに使用するに際してはより高輝度の輝尽発光を示す輝尽性蛍光体が望まれるところから、上記ユーロビウム付活2価金属フロロハロゲン化物蛍光体よりもより高輝度の輝尽発光を示す輝尽性蛍光体が望まれている。

従つて、本発明は上記従来のユーロビウム付活2価金属フロロハロゲン化物蛍光体よりもより高輝度の輝尽発光を示す蛍光体を提供することを目的とするものである。

また、本発明は上記従来のユーロビウム付活2価金属フロロハロゲン化物蛍光体からなる蛍光体層を有する放射線像変換パネルよりも高感度な放射線像変換パネルを提供することを目的とするものである。

本発明者等は上記目的を達成するために上記蛍光体の付活剤であるユーロビウムの共付

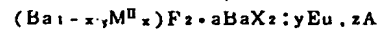
で表わされるものである。

また、本発明の放射線像変換パネルは輝尽性蛍光体からなる蛍光体層を有する放射線像変換パネルにおいて、上記輝尽性蛍光体が上記本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体からなることを特徴とする。

本発明の蛍光体はX線、γ線等の電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線を照射し吸収せしめた後、450乃至800nmの波長の光で励起すると、従来のユーロビウム付活2価金属フロロハロゲン化物蛍光体よりも著しく高輝度の輝尽発光を示す。従つて、本発明の蛍光体からなる蛍光体層を有する本発明の放射線像変換パネルは従来のユーロビウム付活2価金属フロロハロゲン化物蛍光体からなる蛍光体層を有する放射線像変換パネルよりも著しく高感度である。輝尽発光輝度の点から上記本発明の蛍光体の組成式のより好ましいyおよびz値範囲はそれぞれ $10^{-3} \leq y \leq 10^{-2}$ および $5 \times 10^{-6} \leq z \leq$

活剤について種々の実験を行なつてきた。その結果、ユーロビウムの共付活剤としてジルコニウムおよびスカンジウムのうちの少なくとも1種を適当量蛍光体中に含有せしめれば上記蛍光体の輝尽による発光輝度を著しく向上させることができることを見出し本発明を完成するに至つた。

本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体は組成式が



(但し M^{II} はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも1種、Xは塩素、臭素およびヨウ素のうちの少なくとも1種、Aはジルコニウムおよびスカンジウムのうちの少なくとも1種であり、a、x、yおよびzはそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ および $0 < z \leq 10^{-2}$ なる条件を満たす数である)

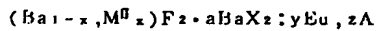
5×10^{-5} である。また本発明の蛍光体は電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線の励起によつても高輝度の近紫外乃至青色発光(瞬時発光)を示す。さらに本発明の蛍光体は電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線を照射し吸収せしめた後加熱すると高輝度の熱発光を示す。

本発明の蛍光体は以下に述べる製造方法によつて製造される。

先ず蛍光体原料としては

- i) 弗化バリウム (BaF_2)
- ii) 弗化ベリリウム (BeF_2)、弗化マグネシウム (MgF_2)、弗化カルシウム (CaF_2)、弗化ストロンチウム (SrF_2)、弗化亜鉛 (ZnF_2) および弗化カドミウム (CdF_2) からなる2価金属弗化物の1種もしくは2種以上、
- iii) 塩化バリウム (BaCl_2)、臭化バリウム (BaBr_2)、沃化バリウム (BaI_2)、塩化アンモニウム (NH_4Cl)、臭化アンモニウム (NH_4Br) および沃化アンモニウム (NH_4I) からなるハ

ロゲン化合物の1種もしくは2種以上
 n) 塩化ユーロピウム (EuCl_3)、酸化ユーロピウム (Eu_2O_3)、弗化ユーロピウム (EuF_3)、硫酸ユーロピウム ($\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$) 等のユーロピウム化合物の1種もしくは2種以上、および
 v) 塩化物、弗化物、臭化物、硝酸塩、酸化物等のジルコニウム化合物およびスカンジウム化合物からなる化合物群から選ばれる化合物の1種もしくは2種以上
 が用いられる。上記各蛍光体原料を化学量論的に



(但し M^{II} はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも1種、Xは塩素、臭素およびイオウのうちの少なくとも1種、Aはジルコニウムおよびスカンジウムのうちの少なくとも1種であり、a、x、yおよびzはそれぞれ $0.5 \leq a$

である。焼成時間は原料混合物の充填量、採用する焼成温度等によつて異なるが一般には1乃至6時間が適当である。焼成は空気中で行なつてもよいが、アルゴンガス雰囲気、窒素ガス雰囲気等の中性雰囲気あるいは炭素雰囲気、少量の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気等の還元性雰囲気中で焼成するのが好ましい。なお、上記焼成条件で一度焼成した後焼成物を電気炉外に取り出し、粉碎した後同一条件で再焼成を行なえば得られる蛍光体の発光輝度をさらに高めることができる。焼成後得られる焼成物を粉碎し、その後洗浄、乾燥、篩分け等の蛍光体製造において一般に採用されている各種操作を行なつて本発明の蛍光体を得る。

上述のようにして製造される本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体は従来のユーロピウム付活2価金属フロロハロゲン化物蛍光体よりも高輝度の輝尽発光を示し、また高輝度の瞬時発光および熱発光を示す。

≤ 1.25 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ および $0 < z \leq 10^{-2}$ なる条件を満たす数である)

なる混合組成式となるように秤量し、ボールミル、ミキサーミル等を用いて十分に混合する。なお上記混合組成式のx値が0である場合には上記蛍光体原料1)は不要であり、x値が1である場合には上記蛍光体原料1)は不要であり上記蛍光体原料2)として少なくともハロゲン化バリウムを用いることを必須とする。また蛍光体原料の1つとしてハロゲン化アンモニウム (NH_4X) を用いる場合は上記化学量論量以上の過剰のハロゲン(X)が原料混合物中に存在しうる場合もあるが、これら過剰のハロゲン(X)は以下に述べる焼成の過程で NH_4X として反応系外へ散逸する。

次に上記原料混合物をアルミナルツボ、石英ルツボ等の耐熱性容器に充填して電気炉中で焼成を行なう。焼成温度は600乃至1000℃が適当であり、好ましくは700乃至950

第1図は本発明の蛍光体に80KVpのX線を照射した後630nmの光で励起した場合の輝尽の発光スペクトルを例示するものであり、曲線aおよびbはそれぞれ $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002 \text{Eu}, 0.0002 \text{Zr}$ 蛍光体および $(\text{Ba}_{0.98}\text{Mg}_{0.02})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002 \text{Eu}, 0.0002 \text{Zr}$ 蛍光体の発光スペクトルである。第1図から明らかなように、本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体はユーロピウムのみを付活剤とする従来の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体と同様におよそ390nmに発光スペクトルのピークを有する近紫外乃至青色の輝尽発光を示す。なお、本発明の蛍光体をX線、電子線、紫外線等の放射線で励起した場合の瞬時発光の発光スペクトルも第1図に例示される輝尽の発光スペクトルとほぼ同様であつた。本発明の蛍光体はその組成が上記組成式の範囲内で変化しても発光スペクトルはほとんど変化せず、いずれの蛍光体もおよそ390nmに発光スペクトルのピークを有する近紫外乃至青色の輝尽発

光および瞬時発光を示す。

第2図は本発明の蛍光体の1つである $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}, z\text{Zr}$ 蛍光体についてのジルコニウム付(z 値) と、この蛍光体に80KVpのX線を照射した後630nmの光で励起して輝尽を起こさせた時の発光輝度との関係を示すグラフである。第2図において輝尽の発光輝度を示す縦軸はジルコニウムが共付活されていない従来の $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}$ 蛍光体の輝尽の発光輝度を100とする相対値で示されている。第2図から明らかなようにユーロビウム付活量(y 値) が一定である場合、 z 値が $0 < z \leq 10^{-2}$ の範囲にある場合に $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}, z\text{Zr}$ 蛍光体は従来の $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}$ 蛍光体よりも高輝度の輝尽発光を示し、この範囲内でも特に $5 \times 10^{-6} \leq z \leq 5 \times 10^{-3}$ である場合により一層高輝度の輝尽発光を示す。なお、第2図は $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}, z\text{Zr}$ 蛍光体についての z 値と輝尽発光輝度との関係を示すグラフで

定される。

本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体の輝尽の励起スペクトルもユーロビウムのみを付活剤とする従来の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体のそれとほぼ同じであり、本発明の蛍光体は450乃至800nmの波長の光で励起される場合に輝尽発光を示し、この波長範囲内でも特に450乃至700nmの波長の光で励起される場合に高輝度の輝尽発光を示す。

次に本発明の放射線像変換パネルについて説明する。

本発明の放射線像変換パネルは上記本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体からなる蛍光体層を有する。一般に蛍光体層は蛍光体を適当な結合剤中に分散することによつて形成される。蛍光体層が自己支持性のものである場合には蛍光体層自体が放射線像変換パネルとなり得るが、一般にはシート状の支持体の片面あるいは両面上に蛍光体層が形成さ

れるが、 y 値が変化した場合、および共付活剤(A)がスカンジウムである場合あるいはジルコニウムとスカンジウムの両方からなる場合も z 値と輝尽の発光輝度との関係は第2図とほぼ同様の傾向にあることが確認された。また母体組成が上記組成式の範囲内で変化しても z 値と輝尽の発光輝度との関係は第2図とほぼ同様の傾向にあることが確認された。

本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体におけるユーロビウム付活量(y 値) 範囲は、ユーロビウムのみを付活剤とする従来の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体の場合と同じく $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ である。輝尽の発光輝度の点からより好ましい y 値範囲は $10^{-5} \leq y \leq 10^{-2}$ である。また本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体における M^{II} 量(x 値) 範囲および BaX_2 量(a 値) 範囲は、輝尽の発光輝度の点から、従来の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体の場合と同じくそれぞれ $0 \leq x \leq 1$ および $0.5 \leq a \leq 1.25$ に限

れ放射線像変換パネルとされる。さらに通常は蛍光体層の表面(蛍光体層の支持体とは反対側の面)に蛍光体層を物理的にあるいは化学的に保護するための保護膜が設けられる。また蛍光体層と支持体との密着度を高める目的で蛍光体層と支持体との間に下塗り層が設けられてもよい。

本発明の放射線像変換パネルは一般に以下のようにして製造される。まず本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体1重量部に対して0.01乃至1重量部の結合剤を混合して蛍光体塗布液を調製し、これを適当な塗布方法によつて水平に置かれた支持体上に塗布し、乾燥することによつて蛍光体層を形成し、放射線像変換パネルとする。この場合結合剤としては硝化綿、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン等の通常層形成に用いられる結合剤が使用される。支持体としてはプラスチックシート、ガラス板、紙、金属板等種

々のシート状材料が用いられうるが、取扱い上、可撓性を有し加工性がよいものが好ましく、従つてポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、セルロースアセテートフィルム等のプラスチックシートや紙を用いるのが特に好ましい。蛍光体層の層厚は10乃至1000 μ の範囲で適宜設定される。さらに、放射線像変換パネルの蛍光体層に保護膜を設ける場合には、上述のようにして得られた蛍光体層の上に、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタアクリレート、酢酸セルロース等の樹脂を適当な溶剤に溶かした塗布液を直接塗布し、乾燥させるか、あるいは予め別途に形成されたこれらの樹脂からなる透明薄膜を上記蛍光体層表面に接着して保護膜を形成する。なお支持体上に蛍光体層を設けるに際しては、上述のごとく結合剤中に輝尽性蛍光体を分散してなる塗布液を支持体上に直接塗布して蛍光体層を形成してもよいし、あるいは予め別途形

成された蛍光体層を支持体上に接着してもよい。

以上説明したように、本発明の蛍光体は電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線を照射し吸収せしめた後450乃至800nmの光で励起するとユーロビウムのみを付活剤とする従来の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体よりも高輝度の輝尽発光を示す。従つて、本発明の蛍光体からなる蛍光膜を有する本発明の放射線像変換パネルはユーロビウムのみを付活剤とする従来の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体からなる蛍光膜を有する放射線像変換パネルよりも高感度である。このように本発明の蛍光体は放射線像変換パネル用蛍光体として特に有用なものであるが、本発明の蛍光体の用途はこれに限られるものではない。すなわち、本発明の蛍光体は電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等で励起すると高輝度の近紫外乃至青色の瞬時発光を示すので、増感紙、陰極線管、蛍光ランプ

等にも利用することができる。また本発明の蛍光体は電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等を照射し吸収せしめた後加熱すると高輝度の熱発光を示すので、熱発光線量計等にも利用することができる。このように本発明の工業的利用価値は非常に大きい。

次に実施例によつて本発明を説明する。

実施例

下記(1)～(8)に示されるように各蛍光体原料を秤取し、ボールミルを用いて充分に混合して18種類の蛍光体原料混合物を調製した。

- (1) BaF₂ 175.3 g (1モル)、BaBr₂·2H₂O 333.2 g (1モル)、EuCl₃ 0.052 g (0.0002モル)およびZrO₂ 0.024 g (0.0002モル)
- (2) BaF₂ 166.5 g (0.95モル)、BeF₂ 1.4 g (0.05モル)、BaBr₂·2H₂O 333.2 g (1モル)、EuCl₃ 0.052 g (0.0002モル)およびZrO₂ 0.024 g (0.0002モル)
- (3) BaF₂ 166.5 g (0.95モル)、MgF₂ 3.1 g

- (0.05モル)、BaBr₂·2H₂O 333.2 g (1モル)、EuCl₃ 0.052 g (0.0002モル)およびZrO₂ 0.024 g (0.0002モル)
- (4) BaF₂ 166.5 g (0.95モル)、CaF₂ 3.9 g (0.05モル)、BaBr₂·2H₂O 336.4 g (1.01モル)、EuCl₃ 0.052 g (0.0002モル)およびZrO₂ 0.024 g (0.0002モル)
- (5) BaF₂ 166.5 g (0.95モル)、SrF₂ 6.3 g (0.05モル)、BaBr₂·2H₂O 336.4 g (1.01モル)、EuCl₃ 0.077 g (0.0003モル)およびScCl₃ 0.045 g (0.0003モル)
- (6) BaF₂ 166.5 g (0.95モル)、ZnF₂ 5.2 g (0.05モル)、BaBr₂·2H₂O 333.2 g (1モル)、EuCl₃ 0.052 g (0.0002モル)およびSc₂O₃ 0.028 g (0.0002モル)
- (7) BaF₂ 166.5 g (0.95モル)、CdF₂ 7.5 g (0.05モル)、BaBr₂·2H₂O 333.1 g (1モル)、EuCl₃ 0.052 g (0.0002モル)およびZrO₂ 0.024 g (0.0002モル)
- (8) BaF₂ 175.3 g (1モル)、BaCl₂·2H₂O

- 244.2 g (1 モル), EuF_3 0.042 g (0.0002 モル) および ZrCl_4 0.047 g (0.0002 モル)
- (9) BaF_2 168.3 g (0.96 モル), BeF_2 1.12 g (0.04 モル), $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 244.2 g (1 モル), EuF_3 0.042 g (0.0002 モル) および $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 0.069 g (0.0003 モル)
- (10) BaF_2 164.8 g (0.94 モル), MgF_2 3.7 g (0.06 モル), $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 251.6 g (1.03 モル), EuF_3 0.042 g (0.0002 モル) および ZrCl_4 0.070 g (0.0003 モル)
- (11) BaF_2 166.5 g (0.95 モル), SrF_2 6.3 g (0.05 モル), $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 249.1 g (1.02 モル), EuCl_3 0.077 g (0.0003 モル) および ScCl_3 0.045 g (0.0003 モル)
- (12) BaF_2 168.3 g (0.96 モル), ZnF_2 4.14 g (0.04 モル), $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 249.1 g (1.02 モル), EuCl_3 0.077 g (0.0003 モル) および ZrCl_4 0.047 g (0.0002 モル)
- (13) BaF_2 168.3 g (0.96 モル), CdF_2 6.02 g (0.04 モル), $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 239.4 g

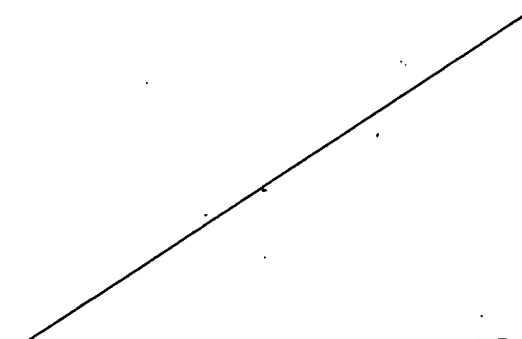
EuCl_3 0.129 g (0.0005 モル) および ScCl_3 0.045 g (0.0003 モル)

- (18) BaF_2 166.5 g (0.95 モル), ZnF_2 5.2 g (0.05 モル), $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 231.9 g (0.95 モル), $\text{BaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 21.4 g (0.05 モル), EuCl_3 0.129 g (0.0005 モル) および ZrO_2 0.062 g (0.0005 モル)

次に上記 18 種類の蛍光体原料混合物をそれぞれアルミナルツボに詰めて電気炉に入れ、蛍光体原料混合物 (14), (16) および (18) については 2 分の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気中で 800℃ の温度で、またそれ以外の蛍光体原料混合物については炭素雰囲気中で 850℃ の温度でそれぞれ 3 時間焼成した。焼成後ルツボを電気炉から取り出して空気中で急冷した。得られた焼成物を粉碎した後、篩にかけて粒子径をそろえ、蛍光体を得た。このようにして製造した 18 種類の蛍光体それぞれに 80 KVp の X 線を照射した後、分光器 (日立分光光度計 MPF-2A 型) にセットされたキ

- (0.98 モル), EuCl_3 0.077 g (0.0003 モル) および Sc_2O_3 0.028 g (0.0002 モル)
- (14) BaF_2 175.3 g (1 モル), $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 319.6 g (0.96 モル), $\text{BaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 21.6 g (0.05 モル), EuCl_3 0.129 g (0.0005 モル) および ZrCl_4 0.047 g (0.0002 モル)
- (15) BaF_2 168.3 g (0.96 モル), BeF_2 1.12 g (0.04 モル), $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 303.1 g (0.91 モル), $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 24.4 g (0.1 モル), EuF_3 0.104 g (0.0005 モル) および $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 0.046 g (0.0002 モル)
- (16) BaF_2 164.8 g (0.94 モル), MgF_2 3.7 g (0.06 モル), $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 322.8 g (0.969 モル), $\text{BaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 21.8 g (0.051 モル), EuF_3 0.104 g (0.0005 モル) および ZrCl_4 0.047 g (0.0002 モル)
- (17) BaF_2 166.5 g (0.95 モル), SrF_2 6.3 g (0.05 モル), BaBr_2 316.4 g (0.95 モル), $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 12.2 g (0.05 モル),

セノンランプから発する光を分光して得た 630 nm の光でこれらの蛍光体を励起して輝尽発光輝度を測定した。その結果、これらの蛍光体の輝尽発光輝度は、下表に示される通り共付活剤を用いないこと以外は同一の方法で製造した従来のユーロビウム付活 2 価金属フロロハロゲン化物蛍光体の同一条件で測定した輝尽発光輝度よりも著しく高かった。



螢光体 No	螢光体の組成式	輝尽発光輝度
従来の螢光体	$\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}$	100
(1)	$\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}, 0.0002\text{Zr}$	180
従来の螢光体	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Be}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}$	100
(2)	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Be}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}, 0.0002\text{Zr}$	120
従来の螢光体	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Mg}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}$	100
(3)	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Mg}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}, 0.0002\text{Zr}$	115
従来の螢光体	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Ca}_{0.05})\text{F}_2 \cdot 1.01\text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}$	100
(4)	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Ca}_{0.05})\text{F}_2 \cdot 1.01\text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}, 0.0002\text{Zr}$	160
従来の螢光体	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Sr}_{0.05})\text{F}_2 \cdot 1.01\text{BaBr}_2 : 0.0003\text{Eu}$	100
(5)	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Sr}_{0.05})\text{F}_2 \cdot 1.01\text{BaBr}_2 : 0.0003\text{Eu}, 0.0003\text{Sc}$	150
従来の螢光体	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Zn}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0003\text{Eu}$	100
(6)	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Zn}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0003\text{Eu}, 0.0002\text{Sc}$	185
従来の螢光体	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Cd}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}$	100
(7)	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Cd}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}, 0.0002\text{Zr}$	130
従来の螢光体	$\text{BaF}_2 \cdot \text{BaCl}_2 : 0.0002\text{Eu}$	100
(8)	$\text{BaF}_2 \cdot \text{BaCl}_2 : 0.0002\text{Eu}, 0.0002\text{Zr}$	140
従来の螢光体	$(\text{Ba}_{0.96}, \text{Be}_{0.04})\text{F}_2 \cdot \text{BaCl}_2 : 0.0002\text{Eu}$	100
(9)	$(\text{Ba}_{0.96}, \text{Be}_{0.04})\text{F}_2 \cdot \text{BaCl}_2 : 0.0002\text{Eu}, 0.0003\text{Sc}$	125

螢光体 No	螢光体の組成式	輝尽発光輝度
従来の螢光体	$(\text{Ba}_{0.96}, \text{Mg}_{0.04})\text{F}_2 \cdot 1.03\text{BaCl}_2 : 0.0002\text{Eu}$	100
(10)	$(\text{Ba}_{0.96}, \text{Mg}_{0.04})\text{F}_2 \cdot 1.03\text{BaCl}_2 : 0.0002\text{Eu}, 0.0003\text{Zr}$	130
従来の螢光体	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Sr}_{0.05})\text{F}_2 \cdot 1.02\text{BaCl}_2 : 0.0003\text{Eu}$	100
(11)	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Sr}_{0.05})\text{F}_2 \cdot 1.02\text{BaCl}_2 : 0.0003\text{Eu}, 0.0003\text{Sc}$	125
従来の螢光体	$(\text{Ba}_{0.96}, \text{Zn}_{0.04})\text{F}_2 \cdot 1.02\text{BaCl}_2 : 0.0003\text{Eu}$	100
(12)	$(\text{Ba}_{0.96}, \text{Zn}_{0.04})\text{F}_2 \cdot 1.02\text{BaCl}_2 : 0.0003\text{Eu}, 0.0002\text{Zr}$	135
従来の螢光体	$(\text{Ba}_{0.96}, \text{Cd}_{0.04})\text{F}_2 \cdot 0.98\text{BaCl}_2 : 0.0003\text{Eu}$	100
(13)	$(\text{Ba}_{0.96}, \text{Cd}_{0.04})\text{F}_2 \cdot 0.98\text{BaCl}_2 : 0.0003\text{Eu}, 0.0002\text{Sc}$	130
従来の螢光体	$\text{BaF}_2 \cdot 1.01\text{Ba}(\text{Br}_{0.95}, \text{I}_{0.05})_2 : 0.0005\text{Eu}$	100
(14)	$\text{BaF}_2 \cdot 1.01\text{Ba}(\text{Br}_{0.95}, \text{I}_{0.05})_2 : 0.0005\text{Eu}, 0.0002\text{Zr}$	175
従来の螢光体	$(\text{Ba}_{0.96}, \text{Be}_{0.04})\text{F}_2 \cdot 1.01\text{Ba}(\text{Br}_{0.9}, \text{Cl}_{0.1})_2 : 0.0005\text{Eu}$	100
(15)	$(\text{Ba}_{0.96}, \text{Be}_{0.04})\text{F}_2 \cdot 1.01\text{Ba}(\text{Br}_{0.9}, \text{Cl}_{0.1})_2 : 0.0005\text{Eu}, 0.0002\text{Sc}$	145
従来の螢光体	$(\text{Ba}_{0.94}, \text{Mg}_{0.06})\text{F}_2 \cdot 1.02\text{Ba}(\text{Br}_{0.95}, \text{I}_{0.05})_2 : 0.0005\text{Eu}$	100
(16)	$(\text{Ba}_{0.94}, \text{Mg}_{0.06})\text{F}_2 \cdot 1.02\text{Ba}(\text{Br}_{0.95}, \text{I}_{0.05})_2 : 0.0005\text{Eu}, 0.0002\text{Zr}$	130
従来の螢光体	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Sr}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{Ba}(\text{Br}_{0.95}, \text{Cl}_{0.05})_2 : 0.0005\text{Eu}$	100
(17)	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Sr}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{Ba}(\text{Br}_{0.95}, \text{Cl}_{0.05})_2 : 0.0005\text{Eu}, 0.0003\text{Sc}$	150
従来の螢光体	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Zn}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{Ba}(\text{Cl}_{0.95}, \text{I}_{0.05})_2 : 0.0005\text{Eu}$	100
(18)	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Zn}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{Ba}(\text{Cl}_{0.95}, \text{I}_{0.05})_2 : 0.0005\text{Eu}, 0.0005\text{Zr}$	140

・輝尽発光輝度は従来の螢光体を100とする相対値で表わしたものである。

次に、上記18種類の本発明の蛍光体それぞれについて、蛍光体8重量部および硝化綿1重量部を溶剤（アセトン、酢酸エチルおよび酢酸ブチルの混液）を用いて混合し、粘度がおおよそ50センチストークスの蛍光体塗布液を調製した。次にこの塗布液を水平に置いたポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）上にナイフコーターを用いて均一に塗布し、50℃で乾燥して層厚がおおよそ300μの蛍光体層を形成し、次にこの蛍光体層上に酢酸セルロースのアセトン溶液を均一に塗布し、乾燥して層厚がおおよそ8μの透明保護膜を形成して、18種類の放射線像変換パネルを作製した。これとは別に比較のために上記従来のユーロビウム付活2価金属フロロハロゲン化物蛍光体を用い、上記と同様にして放射線像変換パネルを作製した。

このようにして得られた本発明の放射線像変換パネルの感度（それぞれの放射線像変換パネルに電圧80KV_pのX線を照射した後、

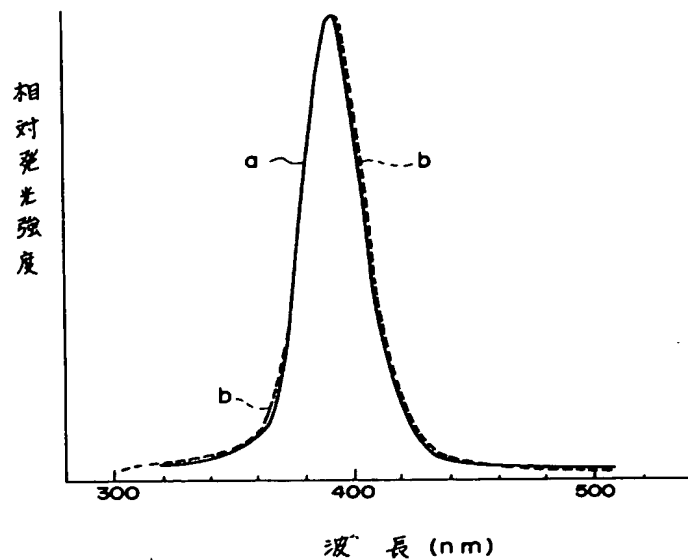
He-Neレーザ光（633nm）で励起した時の輝度による発光輝度）は、上記の蛍光体の輝度発光輝度の比較の場合と同様に、いづれも比較のために作製した従来のユーロビウム付活2価金属フロロハロゲン化物蛍光体からなる蛍光体層を有する放射線像変換パネルよりも高かった。

4. 図面の簡単な説明

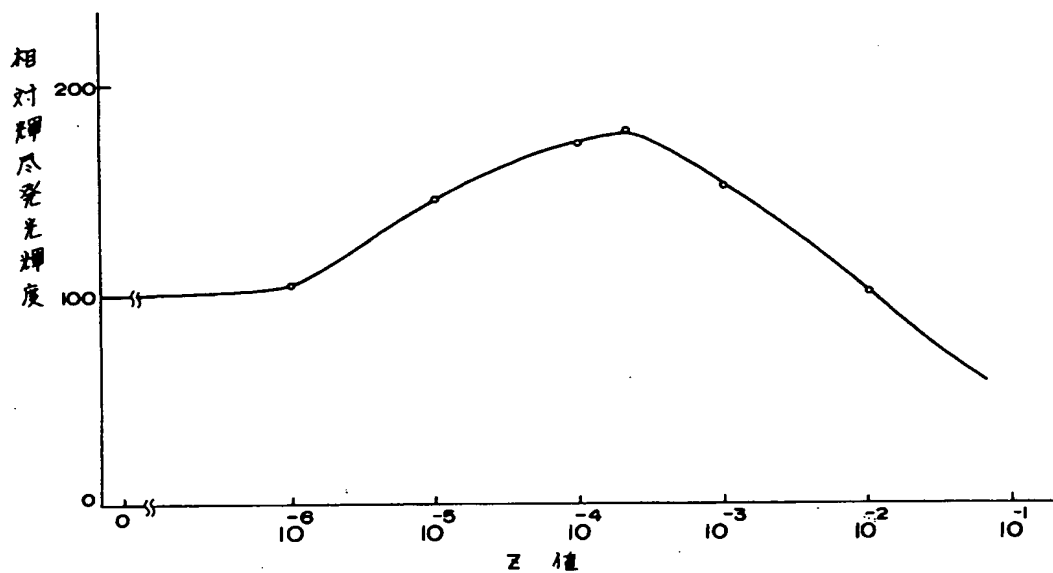
第1図は本発明の蛍光体の輝度発光スペクトルを例示するグラフである。

第2図は本発明の蛍光体における共付活剤量（Z値）と輝度発光輝度との関係を例示するグラフである。

第 1 図



第 2 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.